

# BEST AVAILABLE COPY

Docket No.: 50195-267

**PATENT**

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Tomaru OGAWA, et al.

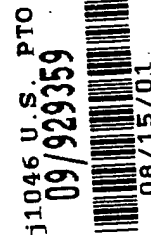
Serial No.:

Group Art Unit:

Filed: August 15, 2001

Examiner:

For: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARABLE LITHIUM-ION  
BATTERY



### CLAIM OF PRIORITY AND TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2000-248962, Filed August 18, 2000; and  
Japanese Patent Application No. 2000-248961, Filed August 18, 2000

cited in the Declaration of the present application. Certified copies are submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Cameron K. Weiffenbach  
Registration No. 44,488

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 CKW:ykg  
**Date: August 15, 2001**  
Facsimile: (202) 756-8087

50195-267  
AUGUST 15, 2001

日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE

OGAWA, ETAL.  
McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月18日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-248961

出 願 人  
Applicant(s):

日産自動車株式会社

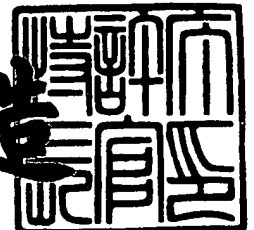


BEST AVAILABLE COPY

2001年 5月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 NM99-01714

【提出日】 平成12年 8月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/00  
H01M 10/24

【発明の名称】 L i 欠損マンガン複合酸化物及びこれを用いた非水電解  
質二次電池

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 小川 止

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 高橋 秀和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 片村 淳二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 宗像 文男

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-3357-5155

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【ブルーフの要否】 要

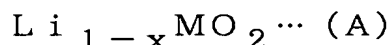
【書類名】 明細書

【発明の名称】 Li 欠損マンガン複合酸化物及びこれを用いた非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムの一部が定比組成から欠損し、層状型結晶構造を有する Li 欠損マンガン複合酸化物であって、

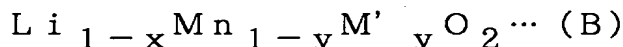
次の一般式 (A)



(式中の M はマンガン又はマンガンを主成分とする二種以上の金属、リチウム欠損量  $x$  は  $1/5 < x$  を満たす) で表されることを特徴とする Li 欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 2】 上記式 (A) 中の M がマンガンであり、その一部をマンガンとは異なる金属  $M'$  で置換して成る Li 欠損マンガン複合酸化物であって、

次の一般式 (B)



(式中の  $y$  は  $M'$  置換量を示す) で表され、層状型結晶構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の Li 欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 3】 上記式 (B) において、Li 欠損量  $x$  が  $a/b$  比 ( $x = a/b$ ) で表され、この  $a$  及び  $b$  は  $1 \sim 30$  の自然数且つ  $a < b$  を満たし、 $M'$  置換量  $y$  が  $c/d$  比 ( $y = c/d$ ) で表され、この  $c$  及び  $d$  は  $1 \sim 30$  の自然数で且つ  $c < d$  を満たし、上記 Li 欠損量  $x$  及び  $M'$  置換量  $y$  が規則的に制御された結晶構造を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の Li 欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 4】 上記 Li 欠損量  $x$  が、 $1/5 < x < 1/2$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つの項に記載の Li 欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 5】 上記置換金属  $M'$  が、3d 遷移金属であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つの項に記載の Li 欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 6】 上記置換金属  $M'$  が、鉄及び／又はニッケルであることを特徴とする請求項 5 記載の Li 欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 7】 上記置換金属  $M'$  が、クロム及び／又はコバルトを含むことを特徴とする請求項 5 記載の  $Li$  欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 8】 上記  $Li$  欠損量  $x$  の組成変動幅が、 $\pm 5\%$  以内であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 つの項に記載の  $Li$  欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 9】 上記  $M'$  置換量  $y$  の組成変動幅が、 $\pm 5\%$  以内であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 つの項に記載の  $Li$  欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 10】 上記式 (B) において、酸素の一部が定比組成から欠損した  $Li$  欠損マンガン複合酸化物であって、

次の一般式 (C)

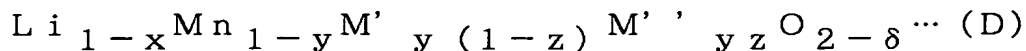


(式中の酸素欠損量  $\delta$  は  $\delta \leq 0.2$  を示す) で表されることを特徴とする請求項 2～9 のいずれか 1 つの項に記載の  $Li$  欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 11】 上記式 (C) 中の  $Li$  欠損量  $x$  が、 $1/5 < x < 1/2$  であることを特徴とする請求項 10 記載の  $Li$  欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 12】 上記式 (C) において、置換金属  $M'$  の一部が、マンガン、クロム及びコバルトを除く典型金属元素又は遷移金属元素から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属  $M''$  で置換された  $Li$  欠損マンガン複合酸化物であって、

次の一般式 (D)



(式中の  $M''$  置換量  $z$  は有理数であり、 $e/f$  比 ( $z = e/f$ ) で表され、 $e$  及び  $f$  は 1～30 の自然数且つ  $e < f$  を満たす) で表されることを特徴とする請求項 2～11 記載の  $Li$  欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 13】 上記式 (D) 中の  $Li$  欠損量  $x$  が、 $1/5 < x < 1/2$  であることを特徴とする請求項 12 記載の  $Li$  欠損マンガン複合酸化物。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれか 1 つの項に記載の  $Li$  欠損マンガン複合酸化物を製造する方法であって、

所定のマンガン化合物とリチウム化合物を所定のモル比で均一に混合し、これを低酸素濃度雰囲気下で焼成することを特徴とするLi欠損マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項15】 請求項1～13のいずれか1つの項に記載のLi欠損マンガン複合酸化物を含んで成ることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項16】 請求項15に記載の正極活物質を正極材料として用いる非水電解質二次電池であって、

Li金属、複合酸化物、窒化物及び炭素材料から成る群より選ばれた少なくとも1種のものを負極材料として用いること特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項17】 電解質として、イオン伝導性を有する高分子固体電解質を用いることを特徴とする請求項16記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Li欠損マンガン複合酸化物に係り、更に詳細には、Li欠損量、マンガン欠損量及び金属置換量を制御したLi欠損マンガン複合酸化物、その製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池に関する。

本発明の非水電解質二次電池（リチウム二次電池）は、高容量でサイクル耐久性を有し、例えば、コンパクトで長寿命性能を有する電気自動車用（EV用やHEV用など）の二次電池として用いることができる。

【0002】

【従来の技術】

近年の環境問題において、ゼロエミッションである電気自動車の開発が強く望まれている。様々な二次電池の中でも、リチウム二次電池は、充放電電圧が高く、充放電容量が大きいことから、電気自動車用二次電池として期待されている。

【0003】

従来、リチウム二次電池用の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$  が用いられていた。しかし、コバルトを含んでいるため、使用環境下での安定性、価格及び埋

蔵量などの問題があり、特開平 1 1 - 1 7 1 5 5 0 号公報や特開平 1 1 - 7 3 9 6 2 号公報などでは、自動車用二次電池用の正極活物質としてスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を適用したものが提案されている。

## 【 0 0 0 4 】

しかしながら、二次電池用の正極活物質として  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、高温での耐久性が十分でなく、電解質中へ正極材料が溶出し負極の性能劣化を導くという問題があり、この解決策として、上記  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  における Mn の一部を遷移金属元素や典型金属元素で置換する手法が試みられている。

例えば、高温でのサイクル耐久性を改善する目的で、特開平 1 1 - 7 1 1 1 5 号公報では、上記 Mn の一部を種々の元素で置換するものが提案されている。しかし、この置換の結果、結晶構造中に歪みが導入され、室温でのサイクル耐久性が悪くなるという問題がある。

また、サイクル耐久性の改善を狙い、結晶構造の安定化を図るために大量の元素置換を行うと、活物質容量の低下を招いてしまう。

## 【 0 0 0 5 】

一方、容量の面では、 $\text{LiCoO}_2$  系 (活物質容量  $140 \text{ mAh/g}$ ) の正極活物質は、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物系 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  : 活物質容量  $100 \text{ mAh/g}$ ) の正極活物質より高容量であるが、上述のように使用環境下での安定性などが十分ではない。

このため、結晶構造中の Li 含有量が上記スピネル構造型リチウムマンガン複合酸化物系より多く、使用環境下での安定性が上記  $\text{LiCoO}_2$  系より優れた高容量リチウム複合酸化物正極活物質の開発が望まれている。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

従来から、リチウム二次電池用正極活物質の性質は、結晶構造における化学式中のリチウム含有量により決まることが知られている。

そこで、高容量 Mn 含有リチウム複合酸化物正極活物質を見出すために、結晶化学的な考察に基づき、新規正極活物質の探索が試みられ、提案されている (特許第 2 8 7 0 7 4 1 号)。



また、近年、 $\text{LiMnO}_2$  系層状酸化物を用いることにより、従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物系に比べ2倍以上の正極活物質容量（約270  $\text{mAh/g}$ ）を有することが見出されている（A. Robert and P. G. Bruce: Nature, vol. 381 (1996) p499）。

## 【0007】

しかしながら、上述の新規正極活物質や $\text{LiMnO}_2$  系層状酸化物などにおいては、例えば、55℃で十分な充放電特性を得ることができるが、室温では1/3程度に活物質容量が低下してしまうという課題があった。

また、十分な充放電特性を確保するために室温以上で充放電を繰り返すと徐々に容量が低下し、十分なサイクル耐久性が確保できないという課題があった。

## 【0008】

本発明は、このような従来技術の有する課題や新たな知見に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、結晶構造の安定性、サイクル安定性及び充放電時・高温時の耐久安定性に優れ、更に高容量である $\text{Li}$ 欠損マンガン複合酸化物、その製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質及びこれを用いた非水電解質二次電池二次電池を提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

ここで $\text{NaCl}$ 型 $\text{MO}$ 結晶と層状構造 $\text{LiMO}_2$  複合酸化物とを比較する。

通常の $\text{NaCl}$ 型 $\text{MO}$ 結晶（ $\text{M}$ は金属元素、 $\text{O}$ は酸素を示す）、例えば、 $\text{NiO}$ のような酸化物は、結晶の $[111]$ 方向に $\text{Ni}$ 層と酸素層が交互に並んだ結晶構造を有している。

また、層状構造 $\text{LiMO}_2$  複合酸化物（ $\text{M}$ は3d遷移金属）、例えば、層状構造リチウムマンガン複合酸化物は、図1に示すように「酸素層-Mn層-酸素層-Li層-酸素層-Mn層-酸素層…」という構造、即ち、酸素層と金属元素が存在する層（金属層）とが交互に繰り返され、更にこの金属層では規則的に交互にMn層とLi層とが並んだ層状型結晶構造を有している。

## 【0010】

このように、上記 $\text{NaCl}$ 型 $\text{MO}$ 結晶と層状構造 $\text{LiMO}_2$  複合酸化物とは、

非常に類似した構造を有すると考えられる。

本発明者らは、この規則的な構造に着目し、層状構造  $\text{LiMO}_2$  複合酸化物が一定の結晶ブロックの繰り返しで構成されていること、言い換えれば、 $\text{LiO}$  ブロック  $[\text{LiO}]$  と  $\text{MO}$  ブロック  $[\text{MO}]$  とが交互に繰り返されたブロック  $[\text{LiO}] [\text{MO}]$  と表すことができることを知見した。

#### 【0011】

また、かかるブロック構造の表記を、従来から知られているナトリウムマンガン酸化物  $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$  の結晶構造に適用すると、 $[\text{Na}_{2/3}\text{O}] [\text{MnO}]$  と表すことができる。これは、 $[\text{NaO}] [\text{MnO}]$  ブロックにおける  $[\text{NaO}]$  ブロック中の  $\text{Na}$  占有率を規則的に欠損させて成る構造であると考えられ、欠損量の変化により新規な層状ナトリウムマンガン酸化物が創出できることを示唆するものである。

#### 【0012】

同様に、かかるブロック構造の表記を、上記層状構造  $\text{LiMO}_2$  複合酸化物 ( $[\text{LiO}] [\text{MO}]$ ) に適用すると、 $[\text{LiO}]$  ブロック中の  $\text{Li}$  占有率を規則的に欠損させることにより、新規な層状構造  $\text{LiMO}_2$  複合酸化物を得ることができると考えられる。

#### 【0013】

更に、上記層状構造  $\text{LiMO}_2$  複合酸化物の一例として層状構造  $\text{LiMnO}_2$  複合酸化物を挙げると、結晶化学的に  $\text{Li}$  サイト（ここで「サイト」は、結晶構造中の元素が占める位置を示す）と  $\text{Mn}$  サイトの違いは小さく、 $[\text{MnO}]$  ブロックにおいても  $[\text{LiO}]$  と同様に  $\text{Mn}$  占有率を規則的に欠損させることで、新規な層状構造  $\text{LiMnO}_2$  複合酸化物を得ることができると考えられる。

#### 【0014】

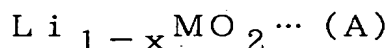
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、 $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物中の  $\text{Li}$  や  $\text{Mn}$  が定比組成から規則的に欠損し、必要に応じて所定の金属を規則的に置換させることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0015】

即ち、本発明のLi欠損マンガン複合酸化物は、リチウムの一部が定比組成から欠損し、層状型結晶構造を有するLi欠損マンガン複合酸化物であって、

次の一般式 (A)

【0016】



【0017】

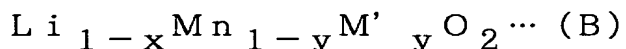
(式中のMはマンガン又はマンガンの主成分とする二種以上の金属、リチウム欠損量xは $1/5 < x$ を満たす)で表されることを特徴とする。

【0018】

また、本発明のLi欠損マンガン複合酸化物の好適形態は、上記式 (A) 中のMがマンガンであり、その一部をマンガンとは異なる金属M'で置換して成るLi欠損マンガン複合酸化物であって、

次の一般式 (B)

【0019】



【0020】

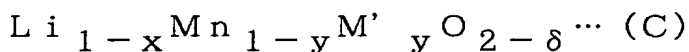
(式中のyはM'置換量を示す)で表され、層状型結晶構造を有することを特徴とする。

【0021】

更に、本発明のLi欠損マンガン複合酸化物の他の好適形態は、上記式 (B) において、酸素の一部が定比組成から欠損したLi欠損マンガン複合酸化物であって、

次の一般式 (C)

【0022】



【0023】

(式中の酸素欠損量 $\delta$ は $\delta \leq 0.2$ を示す)で表されることを特徴とする。

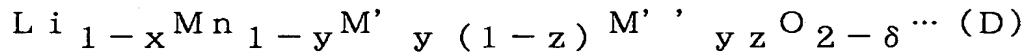
【0024】

更にまた、本発明のLi欠損マンガン複合酸化物の更に他の好適形態は、上記

式 (C) において、置換金属  $M'$  の一部が、マンガン、クロム及びコバルトを除く典型金属元素又は遷移金属元素から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属  $M''$  で置換された Li 欠損マンガン複合酸化物であって、

次の一般式 (D)

【0025】



【0026】

(式中の  $M''$  置換量  $z$  は有理数であり、 $e/f$  比 ( $z = e/f$ ) で表され、 $e$  及び  $f$  は 1~30 の自然数且つ  $e < f$  を満たす) で表されることを特徴とする。

【0027】

また、本発明の Li 欠損マンガン複合酸化物の製造方法は、上記 Li 欠損マンガン複合酸化物を製造する方法であって、

所定のマンガン化合物とリチウム化合物を所定のモル比で均一に混合し、これを低酸素濃度雰囲気下で焼成することを特徴とする。

【0028】

更に、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、上記 Li 欠損マンガン複合酸化物を含んで成ることを特徴とする。

【0029】

更にまた、本発明の非電解質二次電池は、上記正極活物質を正極材料として用いる非電解質二次電池であって、

Li 金属、複合酸化物、窒化物及び炭素材料から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものを負極材料として用いること特徴とする。

【0030】

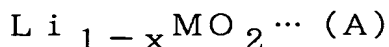
【発明の実施の形態】

以下、本発明の Li 欠損マンガン複合酸化物について詳細に説明する。なお、本明細書において「%」は、特記しない限り質量百分率を示す。

【0031】

かかる Li 欠損マンガン複合酸化物は、Li の一部が定比組成から欠損し、次の一般式 (A)

【0032】



【0033】

(式中のMはMn又はMnを主成分とする二種以上の金属、Li欠損量xは $1/5 < x$ を満たす)で表される。

【0034】

ここで、上記式(A)中のLi欠損量xは $1/5 < x$ であることがよく、特に $1/5 < x < 1/2$ であることが好ましい。

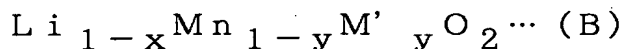
Li欠損量xが $1/5$ 以下であると、後述するBOP値が比較的小さくなり、Li欠損によるBOP値向上の効果が小さくなってしまう。 $1/2$ 以上では、スピネル型構造 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ より少ない量のLiしか保持できないことになり、層状構造の利点を生かすことが困難となり易い。従って、かかる範囲内のときに、Li原子量(電池としての容量)の確保と、結晶構造のサイクル安定性とを両立させることができる。

【0035】

また、上記式(A)中の金属Mは、Mn又はMnを主成分とする二種以上の金属とする。

このとき、上記式(A)中の金属MをMnとし、その一部をMnとは異なる金属M'で置換することができる。即ち、次の一般式(B)

【0036】



【0037】

(式中のyはM'置換量を示す)で表されるLi欠損マンガン複合酸化物とすることができる。

【0038】

上記置換金属M'としては、Mnとの原子構造の類似性から3d遷移金属が好適と考えられるが、他にも典型金属、他の遷移金属などを用いることができる。3d遷移金属としては、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、コバルト(Co)及びマンガン(Mn)などを例示できる。

なお、上記置換金属M'としてこれら金属を1種又は2種以上を組合せて使用できることは言うまでもない。

## 【0039】

また、上記Li欠損量xは、 $a/b$ 比 ( $x = a/b$ ) で表され、このa及びbは1～30の自然数且つ  $a < b$  を満たすことがよい。

更にまた、上記M'置換量y (Mn欠損量) は、 $c/d$ 比 ( $y = c/d$ ) で表され、このc及びdは1～30の自然数且つ  $c < d$  を満たすことがよい。

## 【0040】

また、本発明のLi欠損マンガン複合酸化物は、上記Li欠損量x及びM置換量yが規則的に制御された結晶構造を有することが好ましい。

Li、Mn及びM'が規則的に欠損・置換する結果、Li欠損マンガン複合酸化物の結晶構造を安定化できる。また、リチウム二次電池の正極活物質として用いるときは、サイクル耐久性が向上し得る。

なお、上記Li欠損量xは、具体的には、 $1/4$ 、 $3/10$ 、 $1/3$ 、 $3/8$ 、 $2/5$ 及び $4/9$ などに調整可能であり、M置換量yは、具体的には、 $1/4$ 、 $3/10$ 、 $1/3$ 、 $3/8$ 、 $2/5$ 及び $4/9$ などに調整可能である。

## 【0041】

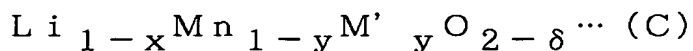
更に、上記Li欠損量xの組成変動幅は、 $\pm 5\%$ 以内であることが組成の均一性の面から好ましい。かかる組成変動幅が $\pm 5\%$ を超えると局所的にLi欠損量がばらつき、所期の性能を達成できなくなることがある。

更にまた、上記M置換量yの組成変動幅は、 $\pm 5\%$ 以内であることが組成の均一性の面から好ましい。かかる組成変動幅が $\pm 5\%$ を超えると局所的に金属組成比がばらつき、所期の性能を達成できなくなることがある。

## 【0042】

また、上記式(B)で表されるLi欠損マンガン複合酸化物の酸素(O)を定比組成から一部欠損させ、次の一般式(C)

## 【0043】



## 【0044】

(式中の酸素欠損量  $\delta$  は  $\delta \leq 0.2$  を示す) で表される  $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物とすることができる。

このとき、上記酸素欠損量  $\delta$  は、 $\delta \leq 0.2$  であることがよく、この範囲であればサイクル安定性に優れ、高容量である  $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物を得ることができる。一方、 $0.2 < \delta$  では酸素欠損量が多すぎ、結晶構造が不安定になり易い。

また、上記 (C) 式における  $\text{Li}$  欠損量  $x$  は、 $1/5 < x < 1/2$  であることが  $\delta = 0$  の場合と同様の理由により好ましい。

なお、上記式 (C) 中の酸素欠損量  $\delta$  が  $0 < \delta$  であることはいうまでもない。

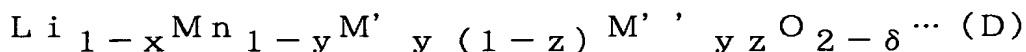
【0045】

上述した本発明の  $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物は、層状型結晶構造を有することを特徴とする。

【0046】

更に、上記置換金属  $\text{M}'$  の一部は、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cr}$  及び  $\text{Co}$  を除く典型金属元素及び遷移金属元素、又はこれらの任意の組合せに係る金属  $\text{M}''$  で置換することができる。即ち、次の一般式 (D)

【0047】



【0048】

(式中の  $\text{M}''$  置換量  $z$  は有理数であり、 $e/f$  比 ( $z = e/f$ ) で表され、 $e$  及び  $f$  は  $1 \sim 30$  の自然数且つ  $e < f$  を満たす) で表される  $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物とすることができる。

また、上記式 (D) 中の  $\text{Li}$  欠損量  $x$  は、 $\text{M}''$  のない場合と同様に  $1/5 < x < 1/2$  であることが好ましい。

【0049】

次に、上述の  $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物を製造する方法について説明する。

本発明の  $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物は、所定のマンガン化合物とリチウム化合物を混合し、これを焼成して得られる。

【0050】

ここで、上記マンガン化合物としては、例えば、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、三酸化二マンガン、 $\gamma$ - $\text{MnOOH}$ 、炭酸マンガン、硝酸マンガン及び酢酸マンガンなどを用いることができる。また、これらマンガン化合物は粉末で用いるのがよく、平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より望ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下であることがよい。マンガン化合物粉末の平均粒径が大きいと、マンガン化合物とリチウム化合物との反応が著しく遅くなり、不均一な生成物が生成され易い。

## 【0051】

また、上記リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム及び酢酸リチウムなどを用いることができる。特に、炭酸リチウム及び水酸化リチウムを用いるのがよい。また、これらリチウム化合物の平均粒径は $30 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

## 【0052】

更に、本発明において、上記リチウム化合物とマンガン化合物とは均一なモル比で混合することがよい。この際、更に含炭素化合物（望ましくはカーボンプラックやアセチレンブラック等の炭素粉末）や、クエン酸などの有機物を添加することができ、この結果、焼成雰囲気中の酸素分圧を効率的に下げることができる。これら添加物の添加量は、 $0.05 \sim 10\%$ であり、特に $0.1 \sim 2\%$ であることが望ましい。添加量が少ない場合はその効果が低下し易く、添加量が多い場合は副生成物が生成し易く、添加した含炭素化合物などの残存により目的物の純度が低下することがある。

## 【0053】

更にまた、上記混合物の焼成は、低酸素濃度雰囲気下で行う必要があり、特に窒素又はアルゴン又は二酸化炭素等の雰囲気、言い換えれば、酸素を含まないガス雰囲気で焼成することが望ましい。また、このときの酸素分圧は $1000 \text{ ppm}$ 以下がよく、特に $100 \text{ ppm}$ 以下であることが望ましい。これより高い酸素分圧では焼成できなくなることがある。

また、焼成温度は $1100^\circ\text{C}$ 以下がよく、特に $950^\circ\text{C}$ 以下であることが望ましい。 $1100^\circ\text{C}$ を超える温度では生成物が分解され易くなる。



更に、焼成時間は1～48時間がよく、特に5～24時間であることが望ましい。更に、焼成方法は一段焼成に限られず、必要に応じて焼成温度を変えた多段焼成であってもよい。

## 【0054】

次に、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、上述したLi欠損マンガン複合酸化物を含んで成るものである。かかる正極活物質は、高容量で優れたサイクル耐久性を有するので、二次電池用の正極材料として有効に使用することができる。

## 【0055】

次に、本発明の非水電解質二次電池について説明する。

かかる非水電解質二次電池（Li二次電池）は、上記正極活物質を正極材料として用い、Li金属、複合酸化物、窒化物又は炭素材料、及びこれらを任意に組合せたものを負極材料として用いて成る。

なお、上記負極材料としては、通常の非水電解質二次電池に用いられる電極材料が使用可能であり、具体的には、金属リチウム、リチウム合金、 $\text{SnSiO}_3$ などの金属酸化物、 $\text{LiCoN}_2$ などの金属窒化物、及びグラファイト、ハードカーボンなどの炭素材料、又はこれら数種を組合せたものを例示できる。また、上記炭素材料としては、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛及び難黒鉛化炭素などを用いることができる。

## 【0056】

また、上記非水電解質二次電池に用いる電解液としては、リチウム塩を電解質とし、非水溶媒（有機溶媒など）に溶解したものを使用できる。

なお、上記電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、及び $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ など従来公知のものを例示できる。

また、上記有機溶媒としては、特に限定されないが、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類などを使用することができ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン

、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、及びγ-ブチロラクトンなどの溶媒を単独又は2種類以上混合して使用することができる。

更に、これらの溶媒に溶解される電解質の濃度は、0.5～2.0 mol/Lであることが望ましい。

【0057】

更にまた、上記電解質として、イオン伝導性を有する高分子固体電解質を用いることができ、例えば、高分子マトリックスに均一分散させた固体、粘稠体、又はこれらに非水溶媒を含浸させたものを用いることができる。上記高分子マトリックスとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、及びポリフッ化ビニリデンなどを例示できる。

【0058】

また、上記非水電解質二次電池にセパレーターを設けて、正極と負極の短絡を防止することができる。上記セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びセルロースなどを材料とした多孔性シート、微多孔フィルム及び不織布などを用いることができる。

【0059】

【実施例】

以下、本発明を、図面を参照して実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0060】

実施例及び比較例では、Li欠損量の効果を分子軌道法計算によって確認した。なお、分子軌道法は、物質の電子状態を計算する方法として広く知られており、リチウムイオン電池正極用材料の評価にも用いられている（例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. 2024-など）。

【0061】

ここでは、密度汎関数法という、固体の結晶構造の電子状態を解明するのに有効な、分子軌道法の一手法を用いてLi欠損及び金属置換結晶構造の比較を実施した。

また、上記密度汎関数法による計算処理は、図2に示すフローチャートに従っ

て実行した。以下、このフローチャートをプロセス順に説明する。

#### 【0062】

まず、プロセス1（以下、「P1」と略す）では、各原子について動径部のシュレディンガー方程式を解き、原子の基底関数を求める。

次いで、基底関数を用いて永年方程式を解き、分子軌道を求める[P2]。

更に、電荷分布を求め、基の基底関数による電荷分布と比較する[P3]。

その結果、[P4]で電荷分布が分子軌道を求める前後で異なるとき（NOのとき）は、再度求めた分子軌道から新たな基底関数を作り、[P1]以降のプロセスを実行する。一方、電荷分布が一致した（セルフコンシステントである）とき（YESのとき）は、分子軌道が求まったと判断して計算を終了する[P5]。

#### 【0063】

更に、「クラスター」と呼ばれる結晶の一部をモデル化し、その電子状態を計算するクラスター法は、ここで取り扱うような酸化物の場合、比較的小さなクラスターでも結晶の電子状態を近似的に再現できることが知られている（例えば「はじめての電子状態系計算」足立裕彦監修、三共出版（1998）など）。

#### 【0064】

本実施例では、 $(\text{Li}_{12}\text{Mn}_7\text{O}_{38})^{43-}$ のクラスターを基準とした。図3にこの基準クラスターの構造を示す。このクラスターはリチウムマンガン層状複合酸化物をNaCl型結晶構造に当てはめた場合の、Mn原子を中心としたときの第4近接原子までを含んでおり、このクラスターのLi層（図3の破線）からLiを抜くことによりLi欠損構造のモデルを作成した。

#### 【0065】

更にまた、結晶構造のサイクル安定性評価の指標として、上記クラスターの中央Mn原子と第1近接酸素原子との有効共有結合電荷（Bond Overlap Population、以下「BOP」と略す）を用いた。

このBOPは、図2に示す「マリケンの電荷分布解析」の結果から求められるものであり、本発明の対象としている層状化合物において、中央Mn原子に代表される金属基層と酸素層との共有結合性、即ち結合の安定性を示すのものである。

上記BOPの値が高ければ、Liイオンの出入りによる結晶構造の変化が小さい、言い換えれば、サイクル安定性が高いと判断することができる。

従って、各クラスターにおける中央Mn原子と最近接酸素原子（6原子ある）との各BOPの平均値が、そのクラスターのサイクル安定性の指標であると判断できる。

## 【0066】

ここで、以下の実施例及び比較例では、上記クラスターBOPを用いてLiの欠損した結晶のサイクル安定性を比較するため、以下の手順によりBOPを求めた。

即ち、あるLiの欠損量は、Liが結晶中のLi層から規則的なパターンで抜けていることで実現される。そのパターンに部分として含まれるLi欠損クラスターの種類と、そのクラスターの当該パターンにおける存在確率を決定する。図4に、いくつかのLi欠損が含まれるクラスターの例を示す。このとき各クラスターのBOPにそのクラスターの存在確率をかけて加重平均することにより、ある欠損量の結晶構造の安定性指標としてのBOPを求めることができる。

## 【0067】

以下の実施例及び比較例では、上記手順に従い、Li欠損量 $x$ が0（欠損なし）から $1/2$ までの各例のBOP値を求めた。実施例1～4はそれぞれLi欠損量 $1/4$ 、 $3/10$ 、 $1/3$ 又は $2/5$ であり、比較例1～4はそれぞれLi欠損量 $1/2$ 、0、 $1/6$ 又は $1/5$ である。これらの結果を表1に示す。

なお、実施例及び比較例で用いたLi欠損層状酸化物を上述のブロック構造 $[Li_{1-x}O][MnO]$ で記述し、以下に示す。

## 【0068】

（実施例1）

表1記載の $Li_{0.75}MnO_{2-\delta}$ は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

## 【0069】

$[Li_{3/4}O][MnO]$

## 【0070】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[Li_{1-x}O][MnO]$  において  $x = 1/4$  のときの実施例である。

【0071】

(実施例2)

表1記載の  $Li_{0.7}MnO_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0072】

$[Li_{7/10}O][MnO]$

【0073】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[Li_{1-x}O][MnO]$  において  $x = 3/10$  のときの実施例である。

【0074】

(実施例3)

表1記載の  $Li_{0.67}MnO_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0075】

$[Li_{2/3}O][MnO]$

【0076】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[Li_{1-x}O][MnO]$  において  $x = 1/3$  のときの実施例である。

【0077】

(実施例4)

表1記載の  $Li_{0.6}MnO_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0078】

$[Li_{3/5}O][MnO]$

【0079】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[Li_{1-x}O][MnO]$  において  $x = 2/5$  のときの実施例である。

【0080】

(比較例1)

表1記載の  $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0081】

$[\text{Li}_{1/2}\text{O}] [\text{MnO}]$

【0082】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{MnO}]$  において  $x = 1/2$  のときの比較例である。

【0083】

(比較例2)

表1記載の  $\text{LiMnO}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0084】

$[\text{LiO}] [\text{MnO}]$

【0085】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{MnO}]$  において  $x = 0$  のときの比較例である。

【0086】

(比較例3)

表1記載の  $\text{Li}_{0.83}\text{MnO}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0087】

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{MnO}]$

【0088】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{MnO}]$  において  $x = 1/6$  のときの比較例である。

【0089】

(比較例4)

表 1 記載の  $\text{Li}_{0.8}\text{MnO}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0090】

$[\text{Li}_{4/5}\text{O}] [\text{MnO}]$

【0091】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{MnO}]$  において  $x = 1/5$  のときの比較例である。

【0092】

【表 1】

|       | 正極材料中の各元素の<br>モル比 |      | 正極材料の組成                                 | 理論容量<br>(mAh/g) | BOP  |
|-------|-------------------|------|---|-----------------|------|
|       | Li                | Mn   |   |                 |      |
| 実施例 1 | 0.75 ( $x=1/4$ )  | 1.00 | $\text{Li}_{0.75}\text{MnO}_{2-\delta}$ | 222             | 0.23 |
| 実施例 2 | 0.7 ( $x=3/10$ )  | 1.00 | $\text{Li}_{0.7}\text{MnO}_{2-\delta}$  | 207             | 0.23 |
| 実施例 3 | 0.67 ( $x=1/3$ )  | 1.00 | $\text{Li}_{0.67}\text{MnO}_{2-\delta}$ | 197             | 0.23 |
| 実施例 4 | 0.6 ( $x=2/5$ )   | 1.00 | $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{2-\delta}$  | 178             | 0.24 |
| 比較例 1 | 0.5 ( $x=1/2$ )   | 1.00 | $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{2-\delta}$  | 148             | 0.24 |
| 比較例 2 | 1.00              | 1.00 | $\text{LiMnO}_{2-\delta}$               | 296             | 0.18 |
| 比較例 3 | 0.83 ( $x=1/6$ )  | 1.00 | $\text{Li}_{0.83}\text{MnO}_{2-\delta}$ | 247             | 0.21 |
| 比較例 4 | 0.8 ( $x=1/5$ )   | 1.00 | $\text{Li}_{0.8}\text{MnO}_{2-\delta}$  | 237             | 0.21 |

【0093】

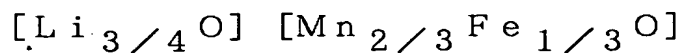
次に、以下の実施例 5～10 では、Li 欠損量  $x$  及び M 置換量  $y$  が  $1/4$  又は  $1/3$ 、置換金属が Fe 又は Ni であるときの各例の BOP 値を求めた。これらの結果を表 2 に示す。

【0094】

(実施例 5)

表 2 記載の  $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0095】



【0096】

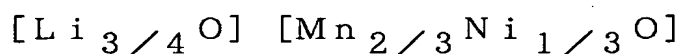
と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/4$ 、 $y=1/3$ 、 $\text{M}=\text{Fe}$  のときの実施例である。

【0097】

(実施例6)

表2記載の  $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0098】



【0099】

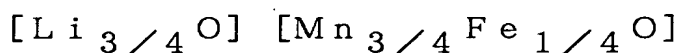
と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/4$ 、 $y=1/3$ 、 $\text{M}=\text{Ni}$  のときの実施例である。

【0100】

(実施例7)

表2記載の  $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0101】



【0102】

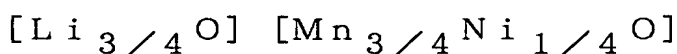
と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/4$ 、 $y=1/4$ 、 $\text{M}=\text{Fe}$  のときの実施例である。

【0103】

(実施例8)

表2記載の  $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0104】



【0105】



と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/4$ 、 $y=1/4$ 、 $\text{M}=\text{Ni}$  のときの実施例である。

【0106】

(実施例9)

表2記載の  $\text{Li}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0107】

$[\text{Li}_{2/3}\text{O}] [\text{Mn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}]$

【0108】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/3$ 、 $y=1/3$ 、 $\text{M}=\text{Fe}$  のときの実施例である。

【0109】

(実施例10)

表2記載の  $\text{Li}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0110】

$[\text{Li}_{2/3}\text{O}] [\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}]$

【0111】

と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/3$ 、 $y=1/3$ 、 $\text{M}=\text{Ni}$  のときの実施例である。

【0112】

【表 2】

|        | 正極材料中の各元素のモル比 |      |      |      | 正極材料の組成   | BOP  |
|--------|---------------|------|------|------|---|------|
|        | Li            | Mn   | Fe   | Ni   |   |      |
| 実施例 5  | 0.75          | 0.67 | 0.33 | 0    | $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ | 0.23 |
| 実施例 6  | 0.75          | 0.67 | 0    | 0.33 | $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ | 0.24 |
| 実施例 7  | 0.75          | 0.75 | 0.25 | 0    | $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ | 0.24 |
| 実施例 8  | 0.75          | 0.75 | 0    | 0.25 | $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ | 0.24 |
| 実施例 9  | 0.67          | 0.67 | 0.33 | 0    | $\text{Li}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ | 0.24 |
| 実施例 10 | 0.67          | 0.67 | 0    | 0.33 | $\text{Li}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ | 0.24 |

## 【0 1 1 3】

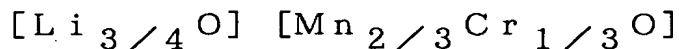
次に、以下の実施例 1 1 ～ 1 5 では、L i 欠損量  $x$  が  $1/4$ 、M n 欠損量  $y$  が  $1/3$ 、 $2/3$  又は  $1/2$ 、置換金属が C r、C o 又は A l であり、比較例 5、6 では、L i 欠損量  $x$  が  $1/5$  又は  $1/3$ 、M n 欠損量  $y$  が  $1/3$  又は  $2/3$ 、置換金属が C r 又は C o であるときの各例の B O P 値を求めた。これらの結果を表 3 に示す。

## 【0 1 1 4】

(実施例 1 1)

表 3 記載の  $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

## 【0 1 1 5】



## 【0 1 1 6】

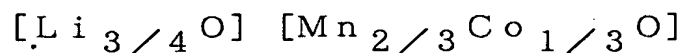
と記載でき、一般ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=0.25$ 、 $y=0.33$ 、 $\text{M}=\text{Cr}$  のときの実施例である。

## 【0 1 1 7】

(実施例 1 2)

表 3 記載の  $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

## 【0 1 1 8】



【0119】

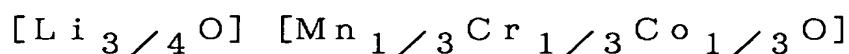
と記載でき、一般ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=0.25$ 、 $y=0.33$ 、 $\text{M}=\text{Co}$  のときの実施例である。

【0120】

(実施例13)

表3記載の  $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.33}(\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.67}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0121】



【0122】

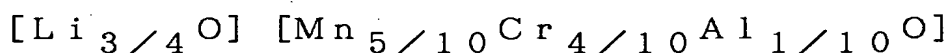
と記載でき、一般ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=0.25$ 、 $y=0.67$ 、 $\text{M}=\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$  のときの実施例である。

【0123】

(実施例14)

表3記載の  $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.5}(\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0124】



【0125】

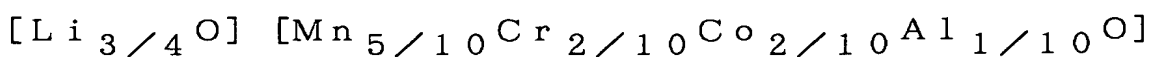
と記載でき、一般ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y(\text{M}'_{1-z})_{yz}\text{O}]$  において  $x=0.25$ 、 $y=0.5$ 、 $z=0.2$ 、 $\text{M}=\text{Cr}$ 、 $\text{M}'=\text{Al}$  のときの実施例である。

【0126】

(実施例15)

表3記載の  $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.5}(\text{Cr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.2})_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【0127】



【 0 1 2 8 】

と記載でき、一般ブロック構造式  $[Li_{1-x}O] [Mn_{1-y}M_y(1-z)M'_yzO]$  において、 $x=0.25$ 、 $y=0.5$ 、 $z=0.2$ 、 $M=Cr$ 、 $Co$ 、 $M'=Al$  のときの実施例である。

【 0 1 2 9 】

(比較例 5)

表 3 記載の  $Li_{0.8}Mn_{0.67}Cr_{0.33}O_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【 0 1 3 0 】

$[Li_{4/5}O] [Mn_{2/3}Cr_{1/3}O]$

【 0 1 3 1 】

と記載でき、一般ブロック構造式  $[Li_{1-x}O] [Mn_{1-y}M_yO]$  において  $x=0.2$ 、 $y=0.33$ 、 $M=Cr$  のときの実施例である。

【 0 1 3 2 】

(比較例 6)

表 3 記載の  $Li_{0.67}Mn_{0.37}Co_{0.33}O_{2-\delta}$  は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると

【 0 1 3 3 】

$[Li_{2/3}O] [Mn_{2/3}Co_{1/3}O]$

【 0 1 3 4 】

と記載でき、一般ブロック構造式  $[Li_{1-x}O] [Mn_{1-y}M_yO]$  において、 $x=0.33$ 、 $y=0.33$ 、 $M=Co$  のときの実施例である。

【 0 1 3 5 】

【表 3】

|        | 正極材料の化学式  | 理論容量 /<br>mAhg <sup>-1</sup> | BOP   |
|--------|---|------------------------------|-------|
| 実施例 11 | $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ , ( $\delta \leq 0.2$ )                                     | 222                          | 0.238 |
| 実施例 12 | $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ , ( $\delta \leq 0.2$ )                                     | 222                          | 0.235 |
| 実施例 13 | $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.33}(\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.67}\text{O}_{2-\delta}$ , ( $\delta \leq 0.2$ )              | 222                          | 0.239 |
| 実施例 14 | $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.5}(\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ , ( $\delta \leq 0.2$ )                | 222                          | 0.240 |
| 実施例 15 | $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.5}(\text{Cr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.2})_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ , ( $\delta \leq 0.2$ ) | 222                          | 0.242 |
| 比較例 5  | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ , ( $\delta \leq 0.2$ )                                      | 237                          | 0.213 |
| 比較例 6  | $\text{Li}_{0.67}\text{Mn}_{0.37}\text{Co}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ , ( $\delta \leq 0.2$ )                                     | 197                          | 0.236 |

## 【0136】

表 1 に示すように、本発明の範囲内である実施例 1 ～ 4 の正極活物質を用いたリチウム二次電池は、BOP 値が高く、サイクル特性が著しく向上するといえる。

表 2 に示すように、本発明の好適形態である実施例 5 ～ 10 の正極活物質を用いたリチウム二次電池は、BOP 値が高く、サイクル安定性が高いといえる。また、BOP の値は、金属基が Mn のみの場合より向上していることがわかる。

表 3 に示すように、本発明の好適形態である実施例 11 ～ 15 の正極活物質を用いたリチウム二次電池は、上記条件を満たしていない比較例 5 及び比較例 6 に比べて、BOP 値が高く、高容量なりチウム二次電池であり、小型で長寿命性能である EV、HEV 用電池として使用することが期待できる。

## 【0137】

本発明の Li 欠損マンガン複合酸化物は、高容量でサイクル耐久性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を用いた正極活物質よりも高容量な新規正極活物質として用いることができ、この正極活物質を用いたリチウム二次電池は、EV、HEV 用電池として小型で長寿命の性能を発揮し得る。

## 【0138】

## 【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、Li 欠損マンガン複合酸化物中の

Li や Mn が定比組成から規則的に欠損し、必要に応じて所定の金属を規則的に置換させることとしたため、結晶構造の安定性、サイクル安定性及び充放電時・高温時の耐久安定性に優れ、更に高容量である Li 欠損マンガン複合酸化物、その製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質及びこれを用いた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

層状構造リチウムマンガン複合酸化物の原子骨格を示す図である。

【図 2】

密度汎関数法による計算処理を示すフロー図である。

【図 3】

基準クラスター「 $(\text{Li}_{12}\text{Mn}_7\text{O}_{38})^{43-}$ 」の構造を示す図である。

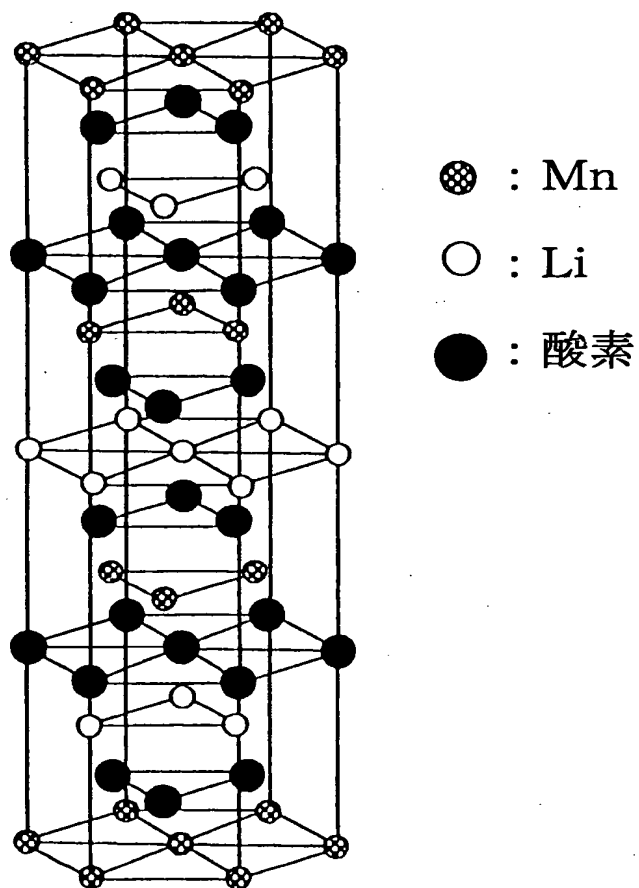
【図 4】

Li 欠損が含まれるクラスターの一例を示す図である。

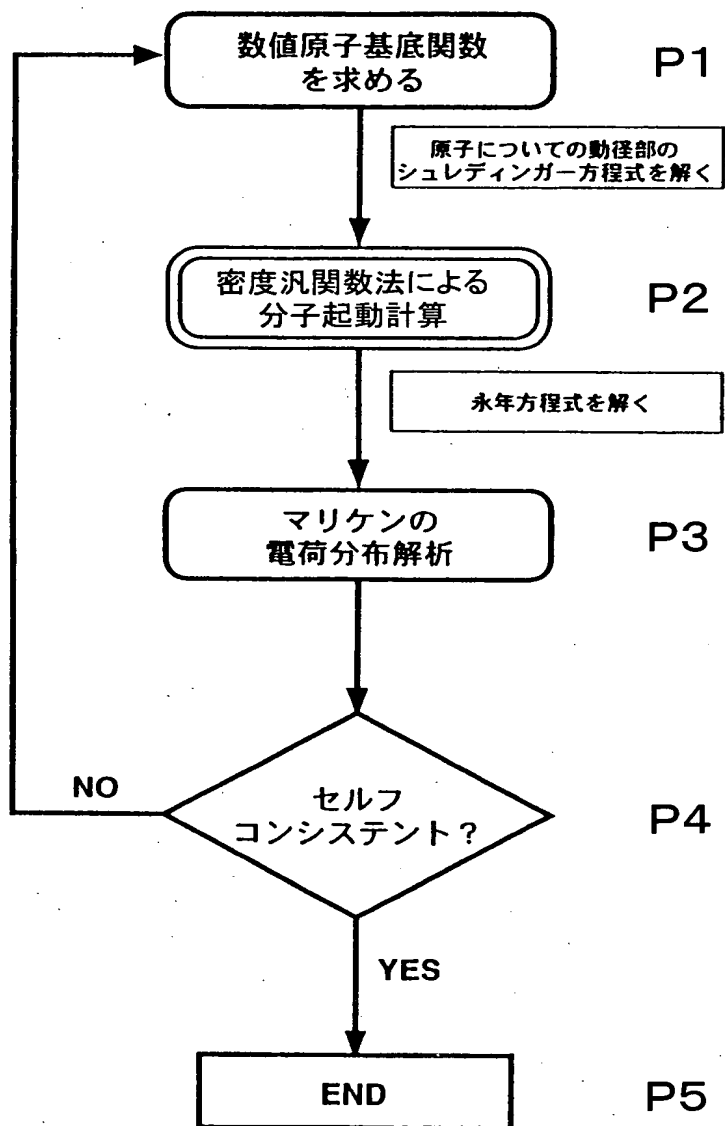
【書類名】

図面

【図 1】

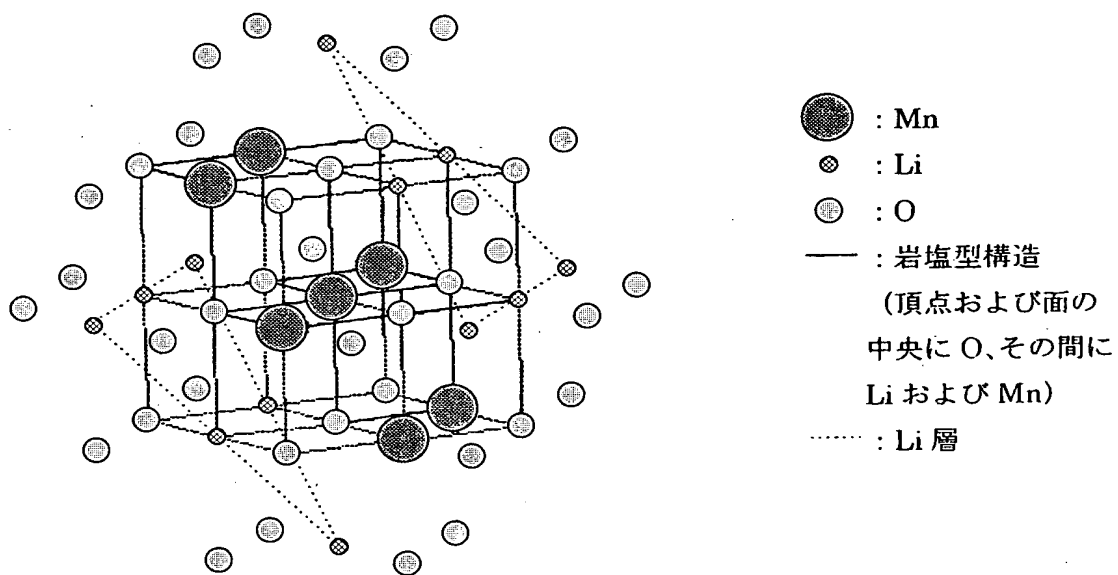


【図 2】

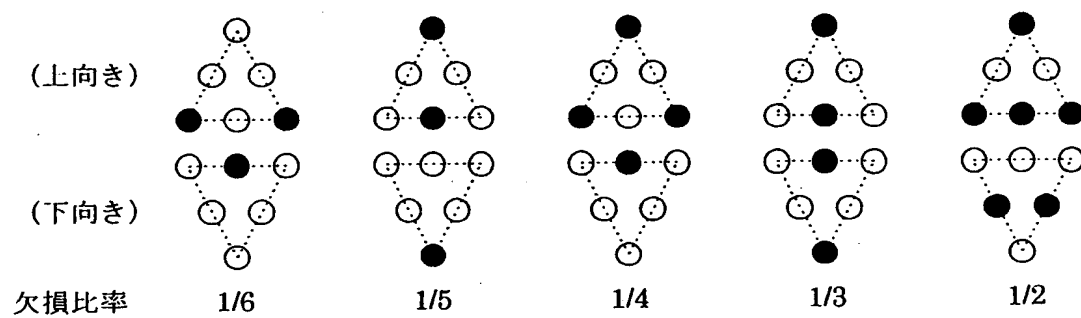




【図 3】



【図 4】



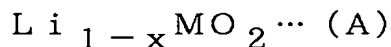
(黒丸が欠損を示す。三角形は 図3のLi層に対応)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶構造の安定性、サイクル安定性及び充放電時・高温時の耐久安定性に優れ、更に高容量である  $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物、その製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質及びこれを用いた非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】 リチウムの一部が定比組成から欠損し、層状型結晶構造を有し、



(式中のMはマンガン又はマンガンの主成分とする二種以上の金属、リチウム欠損量  $x$  は  $1/5 < x$  を満たす) で表される  $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物である。

所定のマンガン化合物とリチウム化合物を所定のモル比で均一に混合し、低酸素濃度雰囲気下で焼成して  $\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物を製造する。

$\text{Li}$  欠損マンガン複合酸化物を含んで成る正極活物質を正極材料とし、 $\text{Li}$  金属、複合酸化物、窒化物及び炭素材料などを負極材料として用いる非水電解質二次電池。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

|          |                  |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月31日      |
| [変更理由]   | 新規登録             |
| 住 所      | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 |
| 氏 名      | 日産自動車株式会社        |